

esp@cenet document view

D1

**Manufacture of positive temperature coefficient type conductive high polymer composite material using modified conductive filler**

Publication number: CN1188779

Publication date: 1998-07-29

Inventor: YU GANG (CN); ZHANG MINGQIU (CN); ZENG HANMIN (CN)

Applicant: UNIV ZHONGSHAN (CN)

Classification:

- International:

C08K3/04; C08L23/00; C08L101/12; H01C7/02; C08K3/00;  
C08L23/00; C08L101/00; H01C7/02; (IPC1-7): C08L101/12

- European:

Application number: CN10981013106 19980114

Priority number(s): CN19981013106 19980114

Report a data error here

**Abstract of CN1188779**

An electrically conducting high-molecular composite material with positive temp coefficient (PTC) is prepared from high-molecular crystallizing basic material or the mixture of high-molecular crystallizing basic material and another high-molecular material, modified conducting filler and other assistants through proportioning, mixing, granulating/roughing, shaping, cross-linking and heat treatment. Said modified conducting filler serves to regulate the interface force between filler and basic material to disperse the filler non-uniformly and selectively. Said composite material used to make heater with self-limitation of temp and over-current protecting elements has PTC effect, high stability and good machining nature.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98113106.9

[43]公开日 1998年7月29日

[11] 公开号 CN 1188779A

[22]申请日 98.1.14

[71]申请人 中山大学

地址 510275广东省广州市新港西路

[72]发明人 余 刚 章明秋 曾汉民

[74]专利代理机构 中山大学专利事务所

代理人 吴碧芳

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 用改性的导电填料制造正温度系数型导电高分子复合材料

## [57]摘要

本发明公开了一类由改性的导电性填料填充单一或共混高分子基体所构成的具有正温度系数(PTC 特征)的导电高分子复合材料的组成配方及其制造工艺,该类材料含有结晶性高分子基体或结晶性高分子与第二高分子的共混基体、改性的导电性填料以及其它助剂,复合材料由各组份按一定比例经混炼、造粒/破碎、成型、交联、热处理等步骤制得。改性的导电性填料能调节填料与基体的界面作用力,使导电性填料发生不均匀的选择性分散,加上改性剂的润滑作用等协同作用,从而改善复合材料的 PTC 效应及其稳定性和加工性能,为制造自限温加热器和过电流保护元件等提供基材。

## 权利要求书

1. 一种具有正温度系数的导电高分子复合材料,其特征是含有结晶性高分子基体A、导电性填料C和其它助剂D,取高分子基体A重量为100%,复合材料中各组分相对于基体的配比为:

A:	100wt.% (A)
C:	5~40wt.% (A)
D:	1~15wt.% (A)

其中A为结晶度大于15%的热塑性高分子, C为具有平均粒径10~200nm的粉末状或长径比为100的纤维状改性的导电性填料, D为润滑剂、抗氧剂、光稳定剂、铜离子抑制剂、热稳定剂、阻燃剂和无机填料中的一种或两种以上的混合物。

2. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征是复合材料还含有第二高分子基体B, B为与A不相容或部分相容的结晶性或无定形热塑性高分子,取高分子基体(A+B)重量为100%,复合材料中各组分相对于基体的配比为:

A:	50~95wt.% (A+B)
B:	5~50wt.% (A+B)
C:	1~40wt.% (A+B)
D:	1~15wt.% (A+B)

3. 按照权利要求1或2所述的复合材料,其特征是在于所说的改性的导电性填料C为平均粒径15~100nm的油炉法造粒导电炭黑。
4. 按照权利要求1或2所述的复合材料,其特征是在于所说的导电性填料C为经以下方法之一改性所得的导电性填料: (1)化学氧化; (2)偶联剂或处理剂处理; (3)化学接枝; (4)等离子体处理。
5. 按照权利要求4所述的改性方法化学氧化法,其特征是在于具体步骤及工艺条件如下: 在反应装置中加入未改性的导电性填料,于高速搅拌下缓慢加入氧化剂溶液,加热至回流温度,保持温度回流0.2~3小时,最好是0.5~1小时,冷却出料,用大量水洗涤除去残留试剂,过滤,于105~120℃下干燥2小时备用,所用氧化剂为硝酸,浓度为15~65wt.%,最好是20~50wt.%。

6. 按照权利要求4所述的改性方法偶联剂处理法，其特征在于具体步骤及工艺条件如下：  
在反应装置中加入未改性的导电性填料，加热至80~100℃。于高速搅拌下缓慢滴加偶联剂溶液，混合处理0.2~2小时，最好是0.2~0.4小时，冷却出料，于120~150℃下干燥1小时备用，所用偶联剂可以是有机硅和钛酸酯偶联剂，最好是钛酸酯偶联剂。
7. 一种如权利要求1或2所述的复合材料的制造方法，其特征是将高分子基体A或A+B、改性的导电性填料C以及其它助剂经混炼、造粒/破碎、成型、交联、热处理等步骤，制得目标复合材料，具体步骤及工艺条件如下：
- ① 混炼：将各组分原料按一定投料比例加入到混炼设备中，在不低于基体的熔点或软化点的混炼温度混炼5~60分钟，混炼设备的滚筒或螺杆转速为20~80rpm；
  - ② 造粒/破碎：将上述混合物料用造粒机切割造粒或粉碎机破碎后，得到复合材料粒料；
  - ③ 成型：根据产品形状的需要，将上述粒料通过模压、挤出或注射成型等技术成型；
  - ④ 交联：成型后的复合材料，采用辐射、过氧化物、硅烷或光化学等方法交联；
  - ⑤ 热处理：交联后的复合材料在低于结晶性高分子A熔点5~10℃的温度下，处理6~15小时，得到产品复合材料。

用改性的导电填料制造正温度系数型导电高分子复合材料

本发明涉及由改性的导电性填料填充单一或共混高分子基体所构成的具有正温度系数特征(PTC)的导电高分子复合材料的组成配方及其制造方法。

用未改性的导电性填料如炭黑等填充单一高分子基体所构成的具有正温度系数特征的导电高分子复合材料,具有在较大范围内可调的导电性能、易于成型、可曲挠、成本低以及PTC强度高( $\geq 10^5$ )等特点(参见:US4,514,620, US4,732,701, US5,164,133, CN87102932, CN87102924)。在此基础上,采用未改性的导电性填料填充共混高分子基体所构成的PTC复合材料(中国专利申请:CN97108956),使复合材料的PTC效应稳定性得到改善,综合机械性能,尤其是曲挠性显著提高。

但是,由于基体与未改性的导电性填料如炭黑粒子之间的界面相互作用较弱,而分散在基体中的炭黑粒子又具有较强的附聚力,因此未改性的炭黑粒子在基体中的分散是热力学不稳定的,而PTC复合材料的PTC效应归根结底主要取决于炭黑在基体中的分散程度和分布状态及其随外部条件(氧化降解与交联、局部过热、电场、光和机械应力等的作用)变化的结果,因此,未改性的导电性填料填充无论是单一的还是共混的高分子基体,所得PTC复合材料的PTC效应稳定性都不理想。

针对未改性的导电性填料填充单一或共混高分子基体所构成的PTC复合材料的上述不足,本发明采用改性的导电性填料来填充高分子单一或共混高分子基体制造PTC复合材料,以达到进一步改善材料PTC效应及其重复稳定性和加工性能的目的,为制造自限温加热器和过电流保护元件等提供基材。

改性的导电性填料如炭黑,是通过化学和物理的方法来改变炭黑粒子的表面物理化学性质,从而调节导电性填料与导电性填料、导电性填料与高分子基体之间的界面相互作用力的平衡,以降低炭黑粒子的运动能力,限制其运动区域,从本质上控制导电性填料的分散程度与分布状态,并使其回复重现性提高。

本发明的具有正温度系数的导电高分子复合材料,含有结晶性高分子A、导电性填料C和其它助剂D,取高分子基体A重量为100%,复合材料中各组分相对于基体的配比为:

A:	100wt.%(A)
C:	5~40wt.%(A)
D:	1~15wt.%(A)

当高分子基体为共混基体时,则还含有第二高分子基体B,取基体(A+B)重量为100%,复合材料中各组分相对于基体的含量为:

A:	50~95wt.%(A+B)
B:	5~50wt.%(A+B)

C: 1~40wt.%(A+B)

D: 1~15wt.%(A+B)

本发明对结晶性高分子A无特殊限制，凡结晶度大于15%的热塑性高分子均可采用，如：高密度聚乙烯（HDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）、线型低密度聚乙烯（LLDPE）、聚偏氟乙烯（PVDF）、等规聚丙烯（IPP）、乙烯-丙烯共聚物（EPM）、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物（EEA）、聚酰胺（PA）、聚碳酸酯（PC）、聚砜（PSF）和热塑性聚酯等。

第二高分子B是与结晶性高分子A不相容或部分相容的结晶性或无定形热塑性高分子，结晶性热塑性高分子可以是上面列举的结晶性高分子中的任何一种（但结晶性高分子与第二高分子不能选用同种材料），视结晶性高分子的不同，最好是含有极性链段或官能团的热塑性弹性体，具有比结晶性高分子更好的韧性、曲挠性和抗应力开裂性，如：乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物（EEA）、乙烯-丁二烯二酸酐共聚物（EMA）、氯化聚乙烯（CPE）等以及各种橡胶；无定形树脂可以是聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚苯乙烯（PS）、聚碳酸酯（PC）以及聚砜（PSF）等。

改性的导电性填料可以是粉末状或纤维状，如：炭黑、石墨、金属或金属氧化物粉末、短切碳纤维等。最好选用油炉法造粒炭黑，可以减少环境污染。上述导电性填料可以单独使用，也可不同种类、不同粒径混合使用。导电粉末的粒径，通常具有平均粒径10~200nm，最好是15~100nm；导电纤维的长径比是100。

此外，还可以加入适量的其它助剂，如：润滑剂、抗氧剂、光稳定剂、铜离子抑制剂、热稳定剂、阻燃剂、无机填料等来调节PTC材料的综合性能。

上述PTC复合材料，是将高分子基体A或A+B、改性的导电性填料C以及其它助剂D经混炼、造粒/破碎、成型、交联、热处理等步骤制造而成，具体步骤及工艺条件如下：

- ① 混炼：将各组分原料按一定比例加入到混炼设备中，在不低于基体的熔点或软化点的混炼温度混炼5~60分钟，混炼设备的滚筒或螺杆转速为20~80rpm；
- ② 造粒/破碎：将上述混合物料用造粒机切制造粒或粉碎机破碎后，得到复合材料粒料；
- ③ 成型：根据产品形状的需要，将上述粒料通过模压、挤出或注射成型等技术成型；
- ④ 交联：成型后的复合材料，采用辐射、过氧化物、硅烷或光化学等方法交联；
- ⑤ 热处理：交联后的PTC复合材料在低于结晶性高分子基体A熔点5~10℃的温度下，处理6~15小时，得到产品复合材料。

对导电性填料进行改性的方法有：(1)化学氧化：常用的氧化剂有硝酸、硫酸、高锰酸钾、重铬酸钾等无机氧化剂以及其它有机氧化剂。最好选用硝酸，浓度为15~65wt.%，最好是20~50wt.%(2)偶联剂或处理剂处理：常用的偶联剂或处理剂有有机硅偶联剂，如： $\gamma$ -胺基丙基三乙氧基硅烷(KH-550 或 A-1100)、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷

(KH-570 或 A-174)、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷(A-172)、乙烯基三乙氧基硅烷(A-151)等;钛酸酯偶联剂,如:异丙基三(十二烷基苯磺酰基)钛酸酯(KR-9)、异丙基三(二辛基焦磷酸基)钛酸酯(NDZ-201, TC-114 或 KR-38S)、异丙基二油酰氧基异辛基磷酸氧基钛酸酯(NDZ-101)、复合磷酸型单烷氧基类钛酸酯(含多种活性基团,结构较为复杂,如:TM-27、TM-931等)以及其它偶联剂或处理剂。当选用炭黑作为导电性填料时,最好选用钛酸酯偶联剂,如:TC-114, TM-27, TM-931等,这类钛酸酯对水不太敏感,可用来处理一般干燥过的导电性填料,用量占炭黑重量的0.3~5wt.%,最好是0.3~1wt.%;(3)化学接枝:常用的接枝单体有丙烯酸及其酯类,如:丙烯酸(AA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(2-EHA)、丙烯酸β-羟乙酯(β-HEA)等以及丙烯酰胺(AA)、顺丁烯二酸酐(MA)等。最好选用丙烯酸丁酯(BA)、顺丁烯二酸酐(MA),接枝率控制在0.1~10%,最好是0.5~5%;(4)等离子体处理:最好选用氧等离子体。

在上述对导电性填料进行改性的方法中,最好选用工艺简单、成本低的化学氧化和偶联剂处理,具体步骤及工艺条件如下:

① 化学氧化:在反应装置中加入未改性的导电性填料,于高速搅拌下缓慢加入氧化剂溶液。加热至回流温度,保持温度回流0.2~3小时,最好是0.5~1小时。冷却出料,用大量水洗除去残留试剂,过滤,于105~120℃下干燥2小时备用。

② 偶联剂处理:在反应装置中加入未改性的导电性填料,加热至80~100℃。于高速搅拌下缓慢滴加偶联剂溶液,混合处理0.2~2小时,最好是0.2~0.4小时。冷却出料,于120~150℃下干燥1小时备用。

本发明按照上述物料组成配方及制造工艺制备的PTC导电高分子复合材料,室温电阻率在 $10^2\sim 10^7\Omega\cdot\text{cm}$ , PTC强度 $\geq 10^6$ ,在基体高分子熔点以上30℃范围内基本消除NTC效应,复合材料电阻率发生跃增的温度可在60~150℃范围内调节。由于采用改性的导电性填料,调节了导电性填料与高分子单一或共混基体的界面相互作用力,使得导电性填料发生不均匀的选择性分散,加上改性剂的润滑作用等协同作用,导致复合材料的PTC强度、PTC效应重复稳定性和加工性能显著提高,电阻率跃增的温度范围更窄。

本发明的PTC材料可作为电热器的发热材料,具有良好的热传导性,产生的焦耳热分布均匀,自限温调节特性良好,连续工作寿命和间歇工作寿命(反复通电加热,断电冷却循环)较长(>3000h)。另外,本发明的材料也可用于制造过电流保护元件,具有良好的抗高不稳定电流特性。

以下通过实施例及附图对本发明作进一步的说明。

实施例1~11按前述各具体步骤和工艺条件制造PTC导电复合材料,比较例1~4除导电性填料未经过改性处理外,其它步骤和工艺条件均同实施例。以下表1、表2为实施例和比较例中使用的各组分原料的性质,表3为各实施例和比较例中组分原料的投料量,表4为各实施例和比较例的产品复合材料的性能。图1~3为实施例和比较例中产品复合材料性能的关系曲线。

表1 高分子基体性质

编号	种类	品名	熔体指数 (g/10min)	熔点 (°C)	密度 (g/cm³)	生产厂家
A	结晶性高分子	LDPE	0.3~0.7	100~115	0.910~0.925	北京燕山石化公司
B	第二高分子	EVA (VAC含量 10~40%)	2.0~15.0	80~95	0.930~0.980	日本三菱油化公司

表2 导电性填料性质

编号	C1	C2	C3	C4	C5
品名	炭黑	炭黑	炭黑	炭黑	炭黑
改性方法	未改性	硝酸氧化	TC-114处理	TM-27处理	TM-931处理
平均粒径(nm)	15~24	15~24	15~24	15~24	15~24
比表面积(m²/g)	150~300	150~300	150~300	150~300	150~300
吸碘值(ml/g)	145~320	145~320	145~320	145~320	145~320
DBP吸收值 (ml/100g)	120~125	120~125	120~125	120~125	120~125
真密度(g/cm³)	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90
挥发物(wt.%)	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2
表面自由能 (mPa·m)	42.6	44.0	40.7	—	30.9
表面元素含量比 [O]/[C]	0.0277	0.0761	0.0222	—	0.0249
生产厂家	四川自贡化工 部炭黑研究所	自制	自制	自制	自制



表3 PTC材料组成配方

组成	A	B	C	D
实施例1 成分			C2	
用量(g)	35	0	7.7	2.525
实施例2 成分			C2	
用量(g)	35	0	8.75	2.1525
实施例3 成分			C3	
用量(g)	35	0	7.7	2.1525
实施例4 成分			C3	
用量(g)	35	0	8.75	2.1525
实施例5 成分			C4	
用量(g)	35	0	7.7	2.1525
实施例6 成分			C5	
用量(g)	35	0	7.7	2.1525
实施例7 成分			C2	
用量(g)	28	7	6.16	2.1525
实施例8 成分			C2	
用量(g)	28	7	7.17	2.1525
实施例9 成分			C3	
用量(g)	28	7	6.16	2.1525
实施例10 成分			C3	
用量(g)	28	7	7.17	2.1525
实施例11 成分			C4	
用量(g)	28	7	6.16	2.1525
比较例1 成分			C1	
用量(g)	35	0	7.7	2.1525
比较例2 成分			C1	
用量(g)	35	0	8.75	2.1525
比较例3 成分			C1	
用量(g)	28	7	6.16	2.1525
比较例4 成分			C1	
用量(g)	28	7	7.7	2.1525

表4 PTC材料性能比较\*

基体类型	炭黑/ (炭黑+A) (%)	炭黑/ (炭黑+A+B) (%)	室温电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	PTC强度	$T_{10}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{100}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{100}-T_{10}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
实施例1 单一基体	18.03	—	$2.30 \times 10^{10}$	—	—	—	—	—
实施例2 单一基体	20.0	—	$3.57 \times 10^7$	$> 10^4$	55.6	69.6	14	$> 80$
实施例3 单一基体	18.03	—	$3.54 \times 10^4$	$8.86 \times 10^4$	65.1	74.0	8.9	86
实施例4 单一基体	20.0	—	$2.86 \times 10^4$	$9.77 \times 10^4$	70.2	79.0	8.8	89
实施例5 单一基体	18.03	—	$6.29 \times 10^4$	$1.84 \times 10^6$	55.8	68.3	12.5	89
实施例6 单一基体	18.03	—	$1.28 \times 10^5$	$9.20 \times 10^5$	62.2	72.7	10.5	99
实施例7 共混基体	18.03	14.97	$3.04 \times 10^5$	$1.51 \times 10^4$	50.0	63.8	13.8	82
实施例8 共混基体	20.39	17.0	$5.19 \times 10^4$	$1.89 \times 10^3$	55.8	69.8	14	84
实施例9 共混基体	18.03	14.97	$1.04 \times 10^5$	$> 6.71 \times 10^5$	59.1	70.1	11	$> 83$
实施例10 共混基体	20.39	17.0	$8.74 \times 10^4$	$1.01 \times 10^6$	62.0	73.0	11	88
实施例11 共混基体	18.03	14.97	$3.81 \times 10^5$	$4.30 \times 10^5$	59.4	72.2	12.8	93
比较例1 单一基体	18.03	—	$6.54 \times 10^4$	$3.53 \times 10^5$	66.0	76.3	10.3	98
比较例2 单一基体	20.0	—	$6.01 \times 10^3$	$1.09 \times 10^5$	66.2	77.0	10.8	104
比较例3 共混基体	18.03	14.97	$1.08 \times 10^6$	$1.63 \times 10^5$	51.0	62.2	11.2	89
比较例4 共混基体	21.57	18.03	$8.55 \times 10^4$	$1.80 \times 10^5$	65.2	75.8	10.6	95

\*为表征材料的PTC效应或电阻率( $\rho$ )~温度( $T$ )曲线特征,将该关系曲线上电阻率跃增峰值 $\rho_{\text{max}}$ 与室温(25 $^{\circ}\text{C}$ )电阻率 $\rho_{25}$ 的比值 $\rho_{\text{max}}/\rho_{25}$ 定义为PTC强度;将电阻率增大至 $\rho_{25}$ 十倍时所对应的温度记为 $T_{10}$ ;将电阻率增大至 $\rho_{25}$ 的一百倍时所对应的温度记为 $T_{100}$ ,  $\rho_{\text{max}}/\rho_{25}$ 值越大,则复合材料的PTC强度越高;  $T_{100}$ 和 $T_{10}$ 的差值( $T_{100}-T_{10}$ )越小,则复合材料电阻率发生跃增的温度区间越窄,跃增更为陡峭。

图1 实施例3、实施例6和比较例1复合材料的电阻率 $\rho$ 随温度 $T$ 变化的关系曲线

图2 实施例7、实施例10和比较例3复合材料的电阻率 $\rho$ 随温度 $T$ 变化的关系曲线

图3 实施例1、实施例6和比较例1复合材料的表观粘度(160 $^{\circ}\text{C}$ , 剪切速率 = 115.2 $\text{s}^{-1}$ )

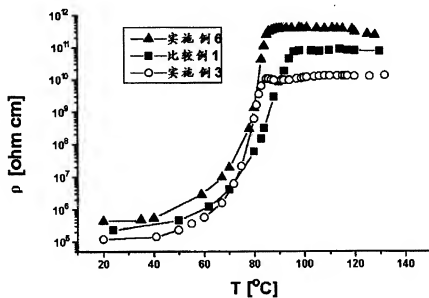


图 1

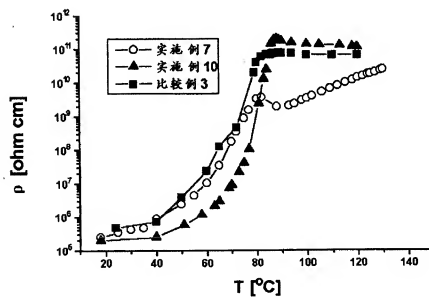


图 2

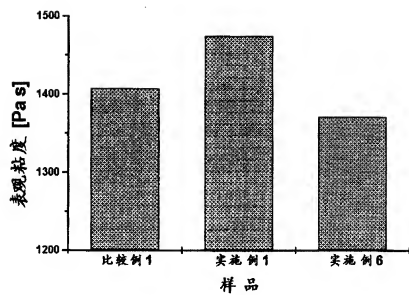


图 3